



Washington, D.C. • USA



# Practical Examination

44th International  
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States  
of America

# Instrucciones (Práctica 1)

- Este examen tiene 10 páginas incluyendo la Práctica 1 y las hojas de respuesta.
- Usted tiene 15 minutos para leerlas antes de comenzar los experimentos.
- Usted tiene 2 horas y 15 minutos para completar la Práctica 1.
- Comience solo cuando se de la orden de **COMIENZO (START)**. Debe terminar su trabajo inmediatamente cuando se de la orden de **FIN (STOP)**. Una demora mayor a 5 minutos conducirá a la anulación de su examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de FIN, permanezca en su espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará su espacio de laboratorio. El siguiente ítem debe **permanecer en su mesa de trabajo**:

Las hojas de problemas/respuestas (estas hojas)

- Usted debe seguir las **reglas de seguridad** dadas en las normas de la IChO. Mientras esté en el laboratorio, usted debe usar **lentes de seguridad** o sus propios lentes de seguridad con medida, si estos han sido aprobados. Puede utilizar **guantes** para manipular los reactivos químicos.
- Usted recibirá solo **UNA ADVERTENCIA** por parte del supervisor de laboratorio si viola las reglas de seguridad. A la segunda vez, usted será retirado del laboratorio y recibirá un puntaje de cero en todo el examen práctico.
- No dude en llamar a su asistente si tiene alguna pregunta sobre temas de seguridad o si necesita salir del laboratorio.
- Solo puede trabajar en el espacio que ha sido designado para usted.
- Use solamente la lapicera que se le ha proporcionado, no un lápiz, para escribir las respuestas.
- Use la calculadora que se le ha proporcionado.
- Todos los resultados deben ser escritos en los espacios apropiados en las hojas de respuesta. Cualquier cosa que haya sido escrita en otra parte no será calificada. Use la parte posterior de las hojas si necesita papel de borrador.
- Use el recipiente etiquetado como **“Used Vials”** para desechar los viales cerrados con las soluciones de reacción.
- Use el recipiente etiquetado como **“Liquid Waste”** para desechar las soluciones.
- Use el recipiente etiquetado como **“Broken Glass Disposal”** para desechar los fragmentos de la ampolla.
- Los reactivos y el material de laboratorio serán **reemplazados** sin penalización solo para el primer incidente. Cada incidente adicional resultará en la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos de su examen práctico.
- La versión oficial en inglés de este examen estará disponible para usted solo si lo requiere para aclarar algo.

## Reactivos y Equipo (Práctica 1)

**Reactivos (las etiquetas para cada envase están dadas en letra en negrita))**

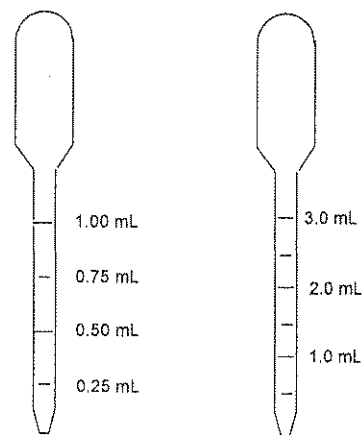
	Código de Riesgo <sup>+</sup>	Código de Seguridad <sup>+</sup>
~2 M HCl, * solución en agua, 50 mL en una botella	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI <sub>3</sub> , * solución en agua, 10 mL en una botella, etiquetada como "I <sub>2</sub> ".		
Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 58.08 g mol <sup>-1</sup> , densidad = 0.791 g mL <sup>-1</sup> , 10.0 mL en un vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d <sub>6</sub> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 64.12 g mol <sup>-1</sup> , densidad = 0.872 g mL <sup>-1</sup> , 3.0 mL en una ampolla de vidrio	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

<sup>+</sup> Vea la página 3 para la descripción del Código de Riesgo y de Seguridad.

\* La molaridad exacta está indicada en la etiqueta, con la concentración dada antes del nombre de la sustancia.

### Equipo - Kit #1

- Una botella de vidrio con agua destilada.
- Quince viales de 20 mL con tapa rosca recubierta de teflón.
- Diez pipetas de transferencia de plástico de 1 mL graduadas en intervalos de 0.25 mL (ver el dibujo de la derecha).
- Diez pipetas de transferencia de plástico de 3 mL graduadas en intervalos de 0.50 mL (ver dibujo de la derecha).
- Un cronómetro digital.



Nombre:

Código: 021

## **Riesgo y Seguridad (Práctica 1)**

R11 Altamente inflamable

R34 Causa quemaduras

R36 Irrita los ojos

R37 Irrita el sistema respiratorio

R66 La exposición repetida puede causar sequedad y cuarteo de la piel

R67 Los vapores pueden causar mareos

S9 Mantenga el recipiente en un lugar bien ventilado

S16 Mantenga alejado de fuentes de ignición

S26 En caso de contacto con los ojos, lave inmediatamente con abundante agua y busque ayuda médica.

S45 En caso de accidente o si no se siente bien, busque ayuda médica inmediatamente.

Nombre:

Código: UR7

## Práctica 1

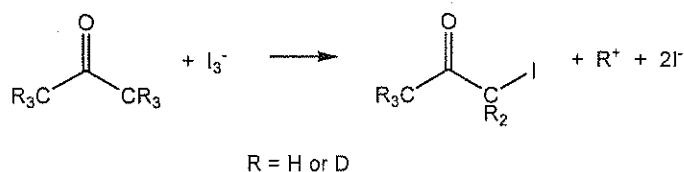
18% del total

a	b	c	d	e	f	g	Práct. 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

## Cinética, Efecto Isotópico y Mecanismo de la Iodación de la Acetona

Los descubrimientos acerca de los mecanismos de reacciones químicas implican avances en catálisis y síntesis. Una de las herramientas más poderosas para validar mecanismos de reacción es realizar estudios cinéticos, debido a que la forma en que la velocidad varía con las condiciones de reacción, se relaciona directamente con el mecanismo de la reacción. Una segunda herramienta poderosa corresponde al estudio de moléculas sustituidas isotópicamente. A pesar que los isótopos confieren reactividad similar, existen pequeñas diferencias en las velocidades de reacción en función de la masa nuclear.

En este experimento, emplearás tanto la cinética como el efecto isotópico para proveer información de la iodación de acetona en solución acuosa ácida:



La reacción procede con la siguiente ley de velocidad

$$\text{velocidad} = k[\text{acetona}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

donde, tanto la constante de velocidad ( $k$ ) como los órdenes de reacción enteros ( $m$ ,  $n$  y  $p$ ), serán determinados por ti. También, compararás la reactividad de la acetona con la de la  $d_6$ -acetona, en la cual los 6 átomos de hidrógeno ( $^1\text{H}$ ) han sido sustituidos por deuterio ( $^2\text{H}$ , D), para determinar el efecto isotópico ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) de la reacción. A partir de estos datos, podrás inferir acerca del mecanismo de esta reacción.

*Por favor, lee la descripción completa de este experimento y planifica tu trabajo antes de comenzar.*

Nombre:

Código: UR7

## Procedimiento

La velocidad de reacción depende de la temperatura. Registrar la temperatura del laboratorio en que estás trabajando (preguntar al asistente de laboratorio):

°C
----

### Instrucciones para el uso del cronómetro:

- (1) Presionar la tecla [MODE] hasta que aparezca el ícono COUNT UP en la pantalla.
- (2) Para comenzar a tomar el tiempo, presionar la tecla [START/STOP].
- (3) Para detener la medición del tiempo, presionar nuevamente la tecla [START/STOP].
- (4) Para comenzar nuevamente, presionar la tecla [CLEAR].

### Procedimiento General

Medir los volúmenes que has elegido de las soluciones de ácido clorhídrico, agua destilada, y triioduro de potasio (esta última rotulada como "I<sub>2</sub>") y colocarlos en el recipiente donde se realizará la reacción. Las concentraciones iniciales de los reactivos en las mezclas de reacción deberán estar en los rangos dados a continuación (no necesitas explorar los rangos de concentración completos, pero los valores que emplees no deben estar significativamente fuera de estos rangos):

[H<sup>+</sup>]: Entre 0,2 y 1,0 M

[I<sub>3</sub><sup>-</sup>]: Entre 0,0005 y 0,002 M

[acetona]: Entre 0,5 y 1,5 M

Para iniciar la reacción, agregar el volumen elegido de acetona a la solución que contiene los otros reactivos, tapar rápidamente el recipiente de reacción, iniciar el cronómetro, agitar vigorosamente el recipiente una vez, y luego colocarlo sobre un fondo blanco. Reportar los volúmenes de los reactivos utilizados en la tabla provista en (a). Durante el transcurso de la reacción, no debes tocar ni sostener el recipiente por debajo del nivel del líquido que contiene. El progreso de la reacción puede ser monitoreado visualmente observando la desaparición del color amarillo-marrón del ión triioduro. Registrar el tiempo requerido para la desaparición del color. Cuando se completa la reacción, colocar a un lado el recipiente, y mantener el mismo cerrado para evitar tu exposición a los vapores de iodoacetona.

Nombre:

Código: JRY

Repetir la corrida las veces que desees, empleando diferentes concentraciones de reactivos. Registrar las concentraciones de los reactivos a utilizar en las tablas en (c) que aparecen más adelante. *Sugerencia: cambiar sólo una de las concentraciones cada vez.*

Una vez estudiada la velocidad de reacción empleando acetona, examinar la velocidad de reacción para la  $d_6$ -acetona. Considerar que cuentas con un amplio suministro de acetona, pero tan solo con 3,0 mL de  $d_6$ -acetona debido al alto costo de este reactivo marcado isotópicamente. De este modo, si requieres un volumen adicional de  $d_6$ -acetona, serás penalizado con un punto. **Cuando necesites utilizar este reactivo, levantar la mano y el supervisor del laboratorio abrirá la ampolla para ti.** Las reacciones de compuestos sustituidos con deuterio ( $^2\text{H}$ , D), son generalmente más lentas que para los compuestos sustituidos con hidrógeno ( $^1\text{H}$ ). Por lo tanto, es aconsejable emplear condiciones de reacción que den lugar a reacciones rápidas cuando trabajes con  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

Al terminar de trabajar:

- a) Vaciar la botella de agua y colocar la misma junto a todo el material que no hayas utilizado en la caja rotulada "Kit#1";
- b) Colocar las pipetas que hayas usado y los recipientes cerrados en el contenedor designado para esto debajo de las campanas;
- c) Utilizar el contenedor rotulado "**Broken Glass Disposal**" para descartar todas las partes de la ampolla vacía.

Puedes limpiar tu área de trabajo luego de que la señal de STOP haya sido dada.

Nombre:

Código: UR7

a. Registrar los resultados para acetona ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CO, en esta tabla. *No es necesario hacer las ocho corridas*

Corrida #	Volumen de la solución de HCl, mL	Volumen de H <sub>2</sub> O, mL	Volumen de la solución I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mL	Volumen de (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, mL	Tiempo de desaparición del I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Registrar los resultados para acetona-d<sub>6</sub>, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, en esta tabla. *No es necesario hacer las cuatro corridas.*

Corrida #	Volumen de la solución de HCl, mL	Volumen de H <sub>2</sub> O, mL	Volumen de la solución I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mL	Volumen de (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, mL	Tiempo de desaparición del I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , s
1d					
2d					
3d					
4d					



Nombre:

Código: 027

c. Usar las siguientes tablas para calcular las concentraciones y velocidades promedio para las reacciones estudiadas. Considerar que el volumen total de cada mezcla de reacción es igual a la suma de los volúmenes de las soluciones que la forman. **Para los cálculos de  $k$  (partes e y f), NO es necesario usar todas las corridas pero se debe indicar cuáles de ellas se van a usar para hacer el cálculo poniendo una marca en la columna de SI o NO.**

**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

Corrida #	[H <sup>+</sup> ] inicial, M	[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] inicial, M	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO] inicial, M	Velocidad promedio de desaparición de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , M s <sup>-1</sup>	Se usó esta corrida para calcular $k_H$ ?	
					Si	No
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

Corrida #	[H <sup>+</sup> ] inicial, M	[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] inicial, M	[(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO] inicial, M	Velocidad promedio de desaparición de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , M s <sup>-1</sup>	Se usó esta corrida para calcular $k_D$ ?	
					Si	No
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Nombre:

Código: 024

d. Calcular el orden de reacción en números enteros para la acetona, el triioduro y el protón.

$$\text{velocidad} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$	$n =$	$p =$
-------	-------	-------

e. Calcular la constante de velocidad  $k_H$  para la reacción de la acetona,  $(CH_3)_2CO$ , e indicar las unidades.

$k_H =$
---------

f. Calcular la constante de velocidad  $k_D$  para la reacción de la acetona- $d_6$ ,  $(CD_3)_2CO$ , y calcular el valor del cociente  $k_H/k_D$  (efecto isotópico de la reacción).

$k_D =$
$k_H/k_D =$

Nombre:

Código: 026

g. A partir de los datos cinéticos y del efecto isotópico se puede obtener ciertas conclusiones acerca del mecanismo de la reacción. Abajo se muestra un mecanismo razonable para la reacción de iodación de la acetona. Una reacción es el paso determinante de la velocidad (R.D.S.), siendo los demás pasos equilibrios rápidos.

Colocar esta marca (✓) en la casilla de la primera columna de la tabla, a continuación de cada mecanismo, si la *ley de velocidad medida experimentalmente* (parte d) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad, y una **X** si la *ley de velocidad medida experimentalmente* es **inconsistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad. Coloca esta marca (✓) en la casilla de la segunda columna de la tabla a continuación de cada mecanismo, si el *efecto isotópico medido experimentalmente* (parte f) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y una **X** si tu *efecto isotópico medido experimentalmente* es **inconsistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad.

	¿R.D.S es consistente con la ley de velocidad?	¿R.D.S es consistente con el efecto isotópico?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2 \text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

# Instrucciones (Práctica 2)

- Este examen consta de 13 páginas para la Práctica 2, la Tabla Periódica y las hojas de respuestas.
- Usted dispone de 15 minutos para leer las hojas antes de empezar los experimentos.
- Usted tiene **2 horas y 45 minutos** para realizar las **Práctica 2**. Cuando planifique su trabajo, por favor tenga en cuenta que una de las etapas requiere 30 minutos.
- Comience solo cuando se de la orden de **COMIENZO (START)**. Debe terminar su trabajo inmediatamente cuando se de la orden de **FIN (STOP)**. Una demora mayor a 5 minutos conducirá a la anulación de su examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de FIN, permanezca en su espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará su espacio de laboratorio. El siguiente ítem debe **permanecer en su mesa de trabajo**:

El problema/hojas de respuestas (estas hojas)

Una placa TLC en la bolsa plástica con el código de estudiante

El vial rotulado "Product"

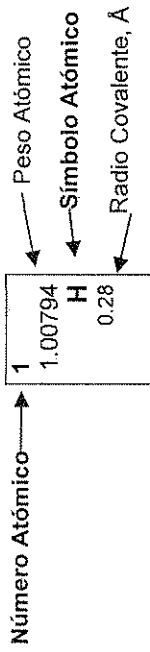
- Usted debe seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las normas de la IChO. Mientras esté en el laboratorio debe llevar puestos los **lentes de seguridad** o tus lentes si te dan permiso. Utilizar siempre la **pera de goma** para llenar las pipetas. Puede usar **guantes** cuando maneje productos químicos.
- Recibirá un **SOLO AVISO** del supervisor del laboratorio si no cumple las normas de seguridad. Con el segundo aviso será expulsado del laboratorio y tendrá un cero en todo el examen práctico.
- No dude en llamar a su asistente si tiene alguna pregunta sobre temas de seguridad o si necesita salir del laboratorio.
- Trabajar únicamente en el espacio que te han asignado.
- Usar únicamente la lapicera que te han dado. No utilices el lápiz para escribir las respuestas.
- Utilizar la calculadora que te han dado.
- Escribir los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta.
- Utilizar el recipiente rotulado como "**Broken Glass Disposal**" para desechar los tubos usados.
- Usar el **recipiente** rotulado como "**Liquid Waste**" para desechar todos los residuos de soluciones.
- Todos los productos químicos y material de laboratorio serán **rellenados o reemplazados** sin penalización por una sola vez. Por cada nuevo incidente **perderás un punto** de los 40 que tiene el examen práctico.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir una versión oficial en inglés

Nombre:

Código: URY

18

1	1.00794 H 0.28															2	4.00260 He 1.40				
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
3	6.941 Li	9.01218 Be	10.811 B 0.89	12.011 C 0.77	14.0067 N 0.70	15.9994 O 0.66	18.9984 F 0.64	20.1797 Ne 1.50	26.9815 Na 1.80	28.0855 Mg 1.80	26.9815 Al 1.17	28.0855 Si 1.10	30.9738 P 1.10	32.066 S 1.04	35.4527 Cl 0.99	39.948 Ar 1.80					
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
4	39.0983 K	40.078 Ca	44.9559 Sc	47.867 Ti 1.46	50.9415 V 1.33	51.9961 Cr 1.25	54.9381 Mn 1.37	55.845 Fe 1.24	58.9332 Co 1.25	58.6934 Ni 1.24	63.546 Cu 1.28	65.39 Zn 1.33	69.723 Ga 1.35	72.61 Ge 1.22	74.9216 As 1.20	78.96 Se 1.18	79.904 Br 1.14	83.80 Kr 1.90			
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55		
5	85.4678 Rb	87.62 Sr	88.9059 Y	91.224 Zr 1.60	92.9064 Nb 1.43	95.94 Mo 1.37	97.905 Tc 1.36	101.07 Ru 1.34	102.906 Rh 1.34	106.42 Pd 1.37	107.868 Ag 1.44	112.41 Cd 1.49	114.818 In 1.67	118.710 Sn 1.40	121.760 Sb 1.45	127.60 Te 1.37	126.904 I 1.33	131.29 Xe 2.10	132.905 Cs		
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	
6	132.905 Cs	137.327 Ba	La-Lu	178.49 Hf 1.59	180.948 Ta 1.43	183.84 W 1.37	186.207 Re 1.37	190.23 Os 1.35	192.217 Ir 1.36	195.08 Pt 1.38	196.967 Au 1.44	200.59 Hg 1.50	204.383 Tl 1.70	207.2 Pb 1.76	208.980 Bi 1.55	208.98 Po 1.67	209.99 At 1.67	222.02 Rn 2.20	(223.02) Fr	(226.03) Ra	
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	
7	(223.02) Fr	(226.03) Ra	Ac-Lr	(261.11) Rf	(262.11) Db	(263.12) Sg	(262.12) Bh	(265) Hs	(266) Mt	(271) Ds	(272) Rg	(285) Cn	(284) Uut	(289) Fl	(288) Uup	(292) Lv	(294) Uus	(294) Uuo	(294) Uuq	(294) Uur	(294) Uus



57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906 La 1.87	140.115 Ce 1.83	140.908 Pr 1.82	144.24 Nd 1.81	(144.91) Pm 1.83	150.36 Sm 1.80	151.965 Eu 2.04	157.25 Gd 1.79	158.925 Tb 1.76	162.50 Dy 1.75	164.930 Ho 1.74	167.26 Er 1.73	168.934 Tm 1.72	173.04 Yb 1.94	174.04 Lu 1.72
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
(227.03) Ac 1.88	232.038 Th 1.80	231.036 Pa 1.56	238.029 U 1.38	(237.05) Np 1.55	(244.06) Pu 1.59	(243.06) Am 1.73	(247.07) Cm 1.74	(247.07) Bk 1.72	(251.08) Cf 1.99	(252.08) Es 2.03	(257.10) Fm 1.73	(258.10) Md 1.72	(259.1) No 1.72	(260.1) Lr

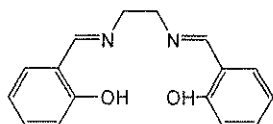
## Reactivos (Práctica 2)

**Reactivos y materiales (las etiquetas para cada envase están dadas en letra en negrita)**

	Código de riesgo <sup>†</sup>	Código de seguridad <sup>†</sup>
(salen)H <sub>2</sub> , <sup>a</sup> ~1.0 g <sup>b</sup> en un vial	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O, ~1.9 g <sup>b</sup> en un vial	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
<b>Lithium chloride solution</b> , LiCl, 1M en etanol, 12 mL en una botella	R11 R36/38	S9 S16 S26
<b>Ethanol</b> , 70 mL en una botella	R11	S7 S16
Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, 100 mL en una botella	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl <sub>x</sub> , <sup>c</sup> ~ 32 mL de solución ~3.5 mg/mL <sup>b</sup> en una botella		
KI <sub>3</sub> , solución ~0.010 M en agua, <sup>b</sup> 50 mL en una botella, etiquetada "I <sub>2</sub> ".		
<b>Ascorbic Acid</b> , solución ~0.030 M en agua, <sup>b</sup> 20 mL en una botella		
<b>1% Starch</b> , solución de almidón en agua, 2 mL en una botella		
<b>TLC plate</b> – una placa de 5 cm × 10 cm de sílica gel en una bolsa plástica con cierre hermético		

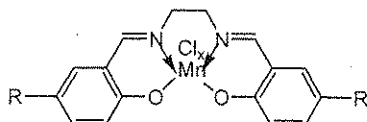
<sup>†</sup> Ver la página 15 para la definición de los códigos de riesgo y seguridad.

<sup>a</sup> (salen)H<sub>2</sub>:



<sup>b</sup> El valor exacto está indicado en la etiqueta.

<sup>c</sup> (salen\*)MnCl<sub>x</sub> (ambos grupos R son iguales y pueden ser H, o COOH o SO<sub>3</sub>H):



Nombre:

Código: URY

### Equipo

#### De uso común: Balanza

- Dos **soportes con pinzas** ubicados dentro de la campana de extracción de gases rotulados con su código.
- Una plancha **agitadora-calentadora**
- Una regla de **300 mm**
- Un **lápiz**

#### Kit #2:

- Dos matraces **Erlenmeyer de 250 mL** (uno para la síntesis, uno para la cristalización)
- Una **probeta** de 50 mL
- Una **pastilla de agitación magnética** de 20 mm
- Un **embudo Hirsch para kitasato**
- **Papeles de filtro** circulares para el embudo Hirsch y para la cámara de TLC
- Un **kitasato de 125 mL** para filtrar a vacío
- Un **adaptador de goma** para el kitasato
- Un **baño plástico** para hielo de 0,5 L
- Una **varilla** de vidrio
- Dos pipetas de transferencia plásticas (ver el dibujo de la derecha)
- Una **espátula** plástica
- Un **vial con tapa** de 4 mL rotulado como "Product" para el producto de la reacción



#### Kit #3:

- Tres **viales pequeños con tapa rosca** (para las soluciones para TLC)
- Diez **capilares** (100 mm) para sembrar sobre las placas de TLC
- Un **vidrio de reloj** (para cubrir la cámara de TLC)
- Un vaso de bohemia de 250 mL que servirá como cámara de TLC

#### Kit #4:

- Una **bureta de 25 mL** instalada y lista para usar.
- Un **embudo plástico** pequeño
- **Cuatro matraces Erlenmeyers** de 125 mL
- Una **pera de goma** (propipeta) para pipetas
- Una **pipeta aforada** de 10 mL
- Una **pipeta aforada** de 5 mL.

Nombre:

Código: URY

## **Códigos de Riesgo y Seguridad (Práctica 2)**

R11 Altamente inflamable

R36/37/38 Irrita ojos, sistema respiratorio y la piel

R62 Posible riesgo de esterilidad

R63 Posible riesgo de daño en el feto

R66 Exposición prolongada puede causar resequedad o agrietamiento de la piel

R67 Los vapores pueden causar somnolencia y mareo

S7 Mantener el recipiente herméticamente cerrado

S9 Mantener el recipiente en un lugar ventilado

S16 Mantener lejos de fuentes de ignición

S26 En caso de contacto con los ojos, lave inmediatamente con agua y busque asistencia médica.

S28 Al contacto con la piel, lave inmediatamente con agua.

S37 Usar guantes de protección adecuados.

S37/39 Usar guantes de protección y protección en cara/ojos.

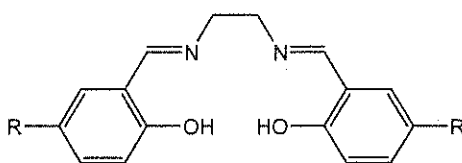
S45 En caso de accidente o si usted se siente mal, busque asistencia médica de inmediato



**Práctica 2****22% del Total****Síntesis de un Complejo de Manganeso con Salen y Determinación de la Fórmula del Producto**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Práctica 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Los complejos de los metales de transición del grupo  $3d$  derivados del ligando bis(salicilideno)etilendiamina (salen) han demostrado ser catalizadores eficientes para varias reacciones redox en síntesis orgánica.



(salen) $H_2$ , R = H

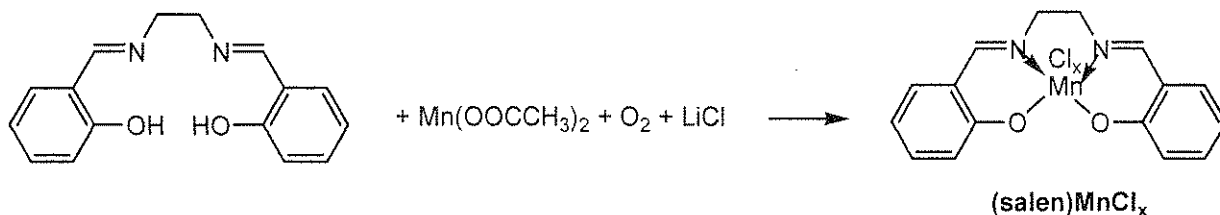
(salen\*), R = H, COOH, or  $SO_3H$

La habilidad del ligando salen para estabilizar altos estados de oxidación en elementos del bloque  $3d$  es importante en esta química. En particular, compuestos de manganeso con estados de oxidación desde +2 hasta +5 pueden ser generados dependiendo de las condiciones de la reacción durante la preparación del complejo de manganeso con salen. En esta práctica usted debe preparar un complejo de manganeso con salen haciendo reaccionar (salen) $H_2$  con acetato de Mn(II) en etanol, al aire, en presencia de cloruro de litio. Bajo estas condiciones, usted puede obtener un complejo de fórmula (salen)MnCl $_x$ , donde  $x = 0, 1, 2,$  o  $3$ .

Usted deberá: i) determinar la masa del producto, ii) caracterizar su pureza utilizando cromatografía de capa fina (TLC), y iii) determinar el estado de oxidación del metal en el complejo utilizando una titulación redox iodométrica. Para la titulación redox, se le proveerá una solución de un análogo de su compuesto, (salen\*)MnCl $_x$ , donde el manganeso tiene el mismo estado de oxidación que en su producto y el sustituyente R en el anillo de benceno puede ser H, COOH, o  $SO_3H$ .

*Por favor lea toda la descripción de este problema y planifique su trabajo antes de empezar.*

*Algunas de las operaciones deben ser realizadas en paralelo para poder completar su trabajo a tiempo.*

**Procedimiento:****A. Síntesis de (salen)MnCl<sub>x</sub>**

- 1) Coloque 2-3 cristales de (salen)H<sub>2</sub> en un vial para ser utilizados posteriormente en el experimento de TLC.
- 2) Transfiera a un matraz Erlenmeyer de 250 mL la muestra de (salen)H<sub>2</sub> que se le proporcionó junto con el agitador magnético (la muestra ha sido pre-pesada ~1.0 g). Agregar al reactivo 35 mL de etanol absoluto.
- 3) Coloque el matraz sobre la plancha de calentamiento/agitador. Caliente su contenido bajo agitación constante hasta que el sólido se disuelva (usualmente, la disolución se completa cuando el etanol está a punto de ebullición). Luego, baje la temperatura para mantener la mezcla a una temperatura cercana, pero por debajo de su punto de ebullición. No deje que la mezcla ebullo para que el cuello del matraz se mantenga frío. Si el vaso está muy caliente para ser agarrado con sus manos, utilice papel absorbente para sostenerlo.
- 4) Saque el matraz de la plancha y añada a su contenido la muestra pre-pesada (~1.9 g) de Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. La mezcla se tornará de un color marrón oscuro. Vuelva a colocar el matraz sobre la plancha inmediatamente y continúe calentando y agitando por 15 min. No deje ebullición la mezcla para que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 5) Saque el matraz de la plancha de calentamiento y agregue a su contenido la solución proporcionada de LiCl 1M en etanol (12 mL, en exceso). Coloque nuevamente el matraz sobre la plancha y continúe calentando y agitando por 10 min. No deje ebullición la mezcla para que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 6) Al transcurrir el tiempo indicado saque el matraz de la plancha, y colóquelo por 30 min en un baño de hielo para la cristalización del producto. Cada 5 min, raspe levemente las paredes del matraz por adentro y bajo el nivel del líquido, con la varilla de vidrio para acelerar la cristalización de (salen)MnCl<sub>x</sub>. Los primeros cristales pueden aparecer inmediatamente al enfriar la solución o luego de un período de solo unos 10-15 minutos.
- 7) Use la línea de vacío localizada dentro de la campana (la válvula correspondiente está marcada "Vacuum") y filtre a vacío el sólido cristalino formado, utilizando el embudo Hirsch y el kitasato proporcionado. Use una pipeta de transferencia plástica para lavar el sólido formado con unas pocas gotas de acetona sin desconectar el matraz de la línea de vacío y déjelo en el filtro (bajo vacío) por 10-15 min para secar al aire.
- 8) Transfiera el producto sólido a un vial pre-pesado marcado "Product", luego determine y reporte su masa,  $m_p$ , en el espacio proporcionado a continuación. Reporte también la masa de los siguientes reactivos utilizados en la síntesis: (salen)H<sub>2</sub>,  $m_S$ , and Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $m_{Mn}$ .

Nombre:

Código: URY

9) Coloque el vial con el producto dentro de una bolsa plástica con cierre hermético.

Masa del vial vacío: \_\_\_\_\_ g

Masa del vial con su producto seco: \_\_\_\_\_ g

Masa del producto,  $m_p$ : \_\_\_\_\_ g

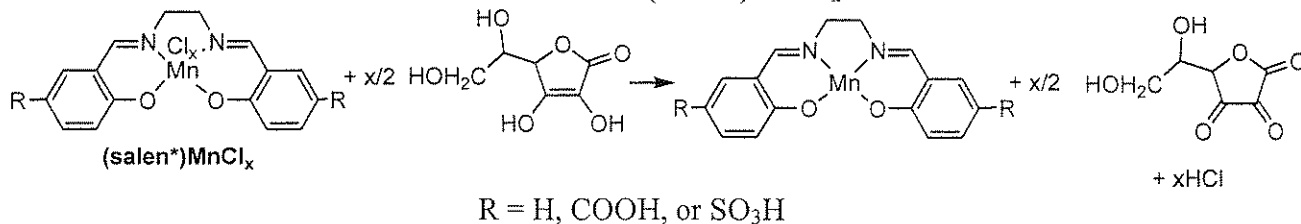
Masa del (salen) $H_2$  especificada en la etiqueta del vial,  $m_S$ : \_\_\_\_\_ g

Masa del  $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  especificada en la etiqueta del vial,  $m_{Mn}$ : \_\_\_\_\_ g

Nombre:

Código: UR7

**B. Análisis volumétrico de una muestra dada de (salen\*)MnCl<sub>x</sub>**



**Uso de la pera de goma (propipeta)**

- 1) Colocar la pera en la pipeta
- 2) Apretar firmemente la pera de goma
- 3) Para tomar la solución con la pipeta, apretar el botón con la flecha hacia arriba
- 4) Para verter la solución de la pipeta, apretar el botón con la flecha hacia abajo

**Nota:** Las pipetas y la bureta están listas para usar y no necesitan acondicionarse.

- 1) Verter 10.00 mL de la solución de (salen\*)MnCl<sub>x</sub> dada en un matraz Erlenmeyer de 125 mL usando la pipeta aforada.
- 2) Agregar 5.00 mL de la solución de ácido ascórbico y mezclar bien. Dejar reaccionar en reposo por 3-4 minutos.
- 3) Para evitar la oxidación del ácido ascórbico con O<sub>2</sub> titular la solución inmediatamente con la solución de KI<sub>3</sub> usando como indicador 5 gotas de una solución de almidón al 1%. El punto final azul o verde-azulado, debe persistir por lo menos por 30 segundos.
- 4) Si el tiempo lo permite, repetir la titulación 1-2 veces para mejorar la precisión en su determinación.

Colocar los resultados de su(s) titulación(es) en la siguiente tabla:

#	Lectura inicial de la solución de KI <sub>3</sub> en la bureta, mL	Lectura final de la solución de KI <sub>3</sub> en la bureta, mL	Gasto de la solución de KI <sub>3</sub> , mL
1			
2			
3			

Nombre:

Código: URY

i. Indicar el gasto (seleccionado o promedio) de la solución de  $\text{KI}_3$  en mL que usará para los cálculos de masa molar de  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  :

Gasto de la solución de  $\text{KI}_3$  a usar en los cálculos: \_\_\_\_\_ mL

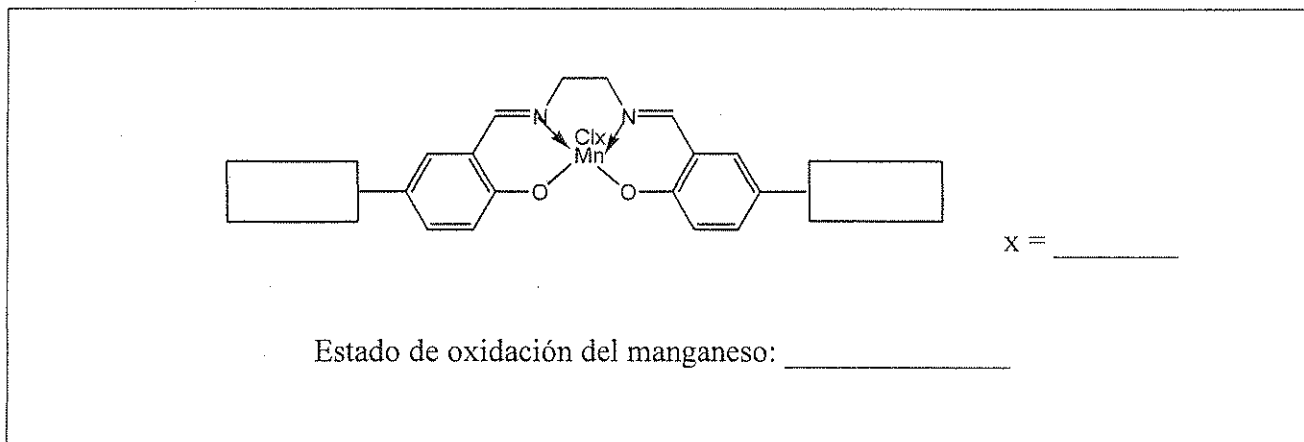
Concentración de  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  (de la etiqueta en la botella): \_\_\_\_\_ mg/mL

Concentración de ácido ascórbico (de la etiqueta en la botella): \_\_\_\_\_ M

Nombre:

Código: URY

ii. A partir de los datos obtenidos en la titulación y utilizando la tabla que se muestra debajo, deducir el valor de  $x$ , el estado de oxidación del manganeso e identificar el sustituyente en el ligando salen ( $R = H, COOH, SO_3H$ ). Mostrarlos en el siguiente esquema:



R	$x$	(Masa molar teórica)/ $x$ , g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO <sub>3</sub> H	1	517
SO <sub>3</sub> H	2	276
SO <sub>3</sub> H	3	196

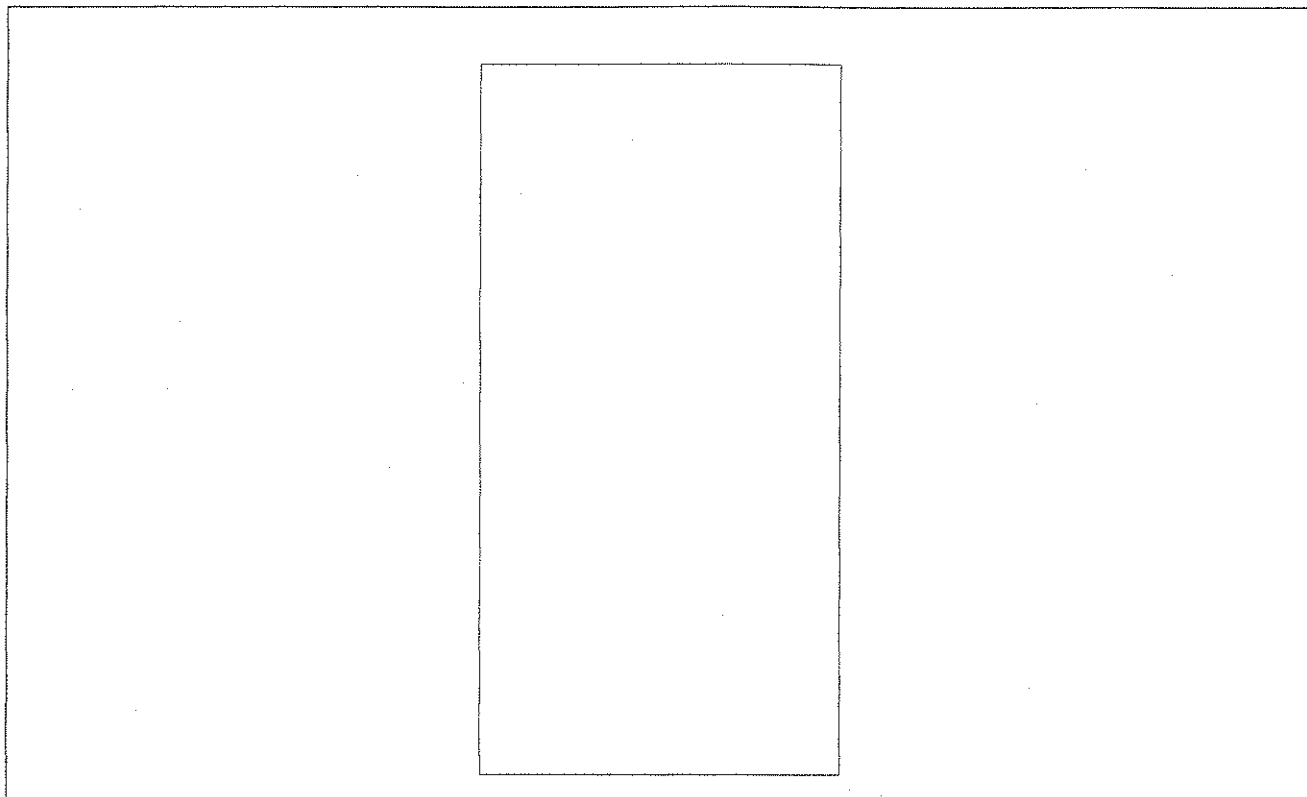
**C. Caracterización de (salen)MnCl<sub>x</sub> por TLC**

- 1) Disolver unos pocos cristales del (salen)MnCl<sub>x</sub> que preparó con unas gotas de etanol absoluto, usando un vial pequeño y una pipeta de plástico para transferir el etanol.
- 2) Disolver unos pocos cristales de (salen)H<sub>2</sub> con unas gotas de etanol absoluto, usando otro vial pequeño.
- 3) Si es necesario, cortar la placa de TLC a la altura adecuada para la cámara de TLC (las tijeras pueden solicitarse al asistente del laboratorio).
- 4) Doblar o cortar un papel de filtro circular grande y colocarlo en la cámara de manera de ocupar toda la altura de la misma. Esto se requiere para saturar la cámara en vapores de etanol. Agregar etanol a la cámara hasta 3-4 mm de altura, asegurándose de empapar el papel de filtro. Tapar la cámara con el vidrio de reloj.
- 5) Marcar el origen.
- 6) Sembrar en la placa de TLC ambas soluciones utilizando los capilares que se suministran.
- 7) Correr la TLC con la cámara tapada con el vidrio de reloj, durante 10-15 min.
- 8) Marcar el frente de solvente así como los puntos coloreados en la placa de TLC usando un lápiz.
- 9) Secar la placa de TLC al aire y colocarla de vuelta en la bolsa plástica con cierre hermético.
- 10) Calcular el  $R_f$  para (salen)H<sub>2</sub> y (salen)MnCl<sub>x</sub>.

Nombre:

Código: URY

i. Esquematice la placa de TLC en la hoja de respuesta.



ii. Determine y escriba los valores de  $R_f$  para  $(\text{salen})\text{H}_2$  y  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f$   $(\text{salen})\text{H}_2$ : \_\_\_\_\_

$R_f$   $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ : \_\_\_\_\_

Cuando termine de trabajar:

- Coloque los residuos líquidos en el recipiente etiquetado como **Liquid Waste**.
- Coloque los viales usados en el recipiente etiquetado como **Broken Glass Disposal**.
- Coloque el material de vidrio usado en las respectivas cajas etiquetadas como "Kit #2", "Kit #3" and "Kit #4".